

JP 62-1

(42)  
151-9.15

558-69011  
558-163625  
558-183

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-196118

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月29日

B 29 C 47/88

6660-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 溶融重合体シートの冷却装置

⑯ 特 願 昭61-37310

⑰ 出 願 昭61(1986)2月24日

⑱ 発 明 者 高 木 憲 男 相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック研究所内

⑲ 発 明 者 大 沢 利 文 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号(飯野ビル) 帝人株式会社東京本社内

⑳ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

溶融重合体シートの冷却装置

### 2. 特許請求の範囲

1. 押出ダイから押出されたシート状の溶融重合体押出物を冷却するための移動可能な表面を備えた冷却装置であって、該表面は溶融重合体を密着せしめ得るものであり、かつ該表面はマイクロクラックが多数存在し、該マイクロクラックの開口部はそれにつながる断面内部の通気路幅より狭い形状を有することを特徴とする溶融重合体シートの冷却装置。

2. マイクロクラックの真空露現法によって測定される通気抵抗が20,000秒以下である特許請求の範囲第1項記載の冷却装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は溶融重合体シートの冷却装置に関し、更に詳しくは押出ダイから押出されたシート状の

溶融重合体押出物を、要すれば静電荷を付与して、移動可能な冷却表面に密着させかつ固化させてシートとする冷却装置であって、該冷却表面を特殊な形状のマイクロクラック構造を備えたものとすることを特徴とし、これによって製膜速度即ちシートの製造速度を高める冷却装置に関する。

#### 従来技術

押出ダイから押出されたシート状の溶融重合体溶融物を冷却してシートとするに際し、該溶融物を冷却ドラムの冷却面に密着させて固化する方法が一般に用いられている。その際、シートの品質、製造速度等は上記冷却面と溶融物との密着性によって左右されることが多い。そこで、シート状の溶融重合体溶融物に静電荷を付与して冷却面に密着させる方法、いわゆる静電密着法が用いられる。この静電密着法は、キャスト速度の低速域ではシートの厚みの均一性、表面の平滑性等優れた急冷シートを製造する方法として有効である。しかし、この方法の最大の問題点は、キャスト速度の上昇に伴って急冷シートの単位面積当

りの静電荷量が減少して溶融シートの冷却面への密着力が低下し、シートと冷却表面との間隔に空気が巻込まれる。この空気は泡状となってシート表面の平滑性を低下する。また、この泡の大きさはキャスト速度に伴って増加する。

この欠点の解消策として、特開昭46-439号公報には冷却ドラムの表面を粗面化し、その連結した路を通じてシートと冷却面との間の巻込み空気を排出する方法が提案されているが、この方法では巻込み空気の排出作用を高めるためには、冷却装置表面のマット粗さを粗くする必要があり、その結果マット面の凹凸模様がフィルムに転写して、オレンジ肌様の欠点をフィルムに生じる。また、この方法におけるサンドブラスト加工による粗面では、巻込み空気の排出路となる連結した路が浅く、小さいため、溶融押出物から出るその低分子炭化合物が冷却表面に付着堆積して、巻込み空気の排出路を閉塞し易く、その結果キャスト速度の向上作用が短時間で低下する欠点がある。

更に、これらの欠点の解消策として、特開昭

58-183220号公報には冷却装置の表面に多数の微細なマイクロクラックの形成が提案されている。このマイクロクラックの表面は平坦面に微細な溝を設けた構造からなり、溝幅に対して溝深さを大きく加工することが出来るので、冷却面の平滑性を大幅には低下させることなく巻込み空気の排出路を確保出来る。従ってフィルムの凹凸の転写欠点の発生、空気の排出路の目詰り作用を大幅に軽減出来る利点がある。

一方、磁氣的、光學的記録密度が一層高密度化傾向の時代要請にあって、そのベース材料に求められるフィルムの平坦性は益々高度化の方向にある。

かかる高度な平坦性フィルムを上述のマイクロクラック表面で製造する場合、凹凸転写を小さくするため溝幅を小さくせざるを得ず、必然的に空気の排出路の目詰り作用を早めるという新たな問題が生じる。即ち、高度の平坦性フィルムを得ようとする場合はマイクロクラック表面においても、高いキャスト速度を長時間保持することは

困難となる。加えてマイクロクラックの溝幅、多孔率（単位表面におけるクラックの溝の総面積の比率）、溝深さ等がある特定された仕様で大きな冷却表面に製作することは工業的困難な点が多く、実現化に多大の開発努力を要する。

#### 発明の目的

本発明の目的は、かかる従来法の問題を低減し、製作が容易でかつ製膜速度をより一層速めることのできる、またより平坦性のすぐれたフィルムの製造に有効な、溶融重合体シートの冷却装置を提供することにある。

#### 発明の構成・効果

本発明のかかる目的は、本発明によれば、押出ダイから押出されたシート状の溶融重合体押出物を冷却するための移動可能な表面を備えた冷却装置であって、該表面は溶融重合体を密着せしめ得るものであり、かつ該表面はマイクロクラックが多数存在し、該マイクロクラックの開口部はそれにつながる断面内部の通気溝幅より狭い形状を有することを特徴とする溶融重合体シートの冷却装

置によって達成される。

以下、図面を用いて本発明を説明する。

第1図は、本発明における冷却表面に存在するマイクロクラックの1つの拡大断面形状を模式的に示した図である。第2図は従来のマイクロクラックの1つの拡大断面形状を模式的に示した図である。第3図はマイクロクラックの通気抵抗を測定する装置の模式図である。第4図は通気抵抗測定装置の吸盤部分の拡大断面を示す模式図である。

本発明において冷却表面はドラム状の回転体やコンベアベルトの如き移動可能なものであり、該冷却表面に形成されているマイクロクラックは表面から深部に向かって発生し、開口部の幅がそれにつながる断面内部の通気溝の幅より狭くなっている。この点を第1図を用いて説明すると、クラック12の断面において表層の開口部12Aの溝幅は狭く、これにつながる内装部12Bの溝幅は該開口部12Aより広がっている。一方、従来のマイクロクラックは開口部の幅がそれにつながる断面内部の通気溝の幅より狭くなることが殆んどなく、例

えば第2図に模式的に示した構造のものが殆んどである。従って、同じ開口部を有する場合、本発明におけるマイクロクラックは、従来のマイクロクラックに比して、内装部に巻込み空気を排出する能力が高められたものといえることができる。

2 本発明において、マイクロクラックは非規則的に形成されているが、その形成状況は後述する真空調製法によって測定される通気抵抗が20,000秒以下、更には10,000秒以下、特に7,000秒以下であることが好ましい。最も好ましい通気抵抗の範囲は10~1000秒である。この通気抵抗が20,000秒を超えると、キャスト速度の向上があまり期待できない。

本発明における通気抵抗とは、マイクロクラックの表面に真空域を設けたとき、マイクロクラックの溝を通じて空気が流入し、この時真空吸引を停止すると真空度が低下するが、この真空度が一定値から他の一定値まで低下するに要する時間をもって表わす。通気抵抗の具体的な測定法は、第3図にその概略図を示すように、真空計32の付い

た容器31の一端に真空コック33を介して真空ポンプ34を接続し、他端に真空ホース35を介してゴムの吸盤(例えば株式会社妙徳製FPM, P F Y K-40)36を付ける。真空コック33から吸盤36までの有効な真空容積を100ccとする。第4図に吸盤部分の拡大断面の模式図に示すように、直径40mmの吸盤(36,42)を冷却表面44に押しあてると、吸盤の外周面のみが接触するように直径30mmのボラスなシート(例えば日本精線株式会社製ナスロン低密度焼結体B-L-500)43を吸盤の中央に置いて押しあてる。次いで真空ポンプ34により100ccの該容器を-700mmHg以下の真空にしてコック42を閉じると、吸盤部分のマイクロクラックの溝を通じて真空系に空気が流入するため真空度が低下するが、この時真空度が-700mmHgから-650mmHgに低下するに要する時間をもって通気抵抗と定義する。なお通気抵抗の測定に先立って、測定器の真空漏をチェックするため、磨かれたガラス板の通気抵抗が100,000秒以上であることを確認する。

3 マイクロクラックの形成状況は顕微鏡写真によって観察することができる。例えばクラックの本数を測定するには、まず拡大倍率25倍の連続した複数枚の顕微鏡写真を画面が連続するように重ね、これに実長10mmに相当する冷却表面(例えばドラム表面)の長さ方向の直線を引き、要すれば部分的に更に拡大倍率の高い顕微鏡写真において、10mm長の該直線とクラックが交差する点の数をもって交差点の数と称し、またクラックの開口幅も同様に顕微鏡写真に引いた実長10mmの直線の交差点におけるクラックの溝幅をもって表わすと、本発明の冷却装置の表面に存在するマイクロクラック構造としては、交差点の数が5点以上であって、且つこの交差点の70%以上の点において開口幅が0.1μ以上のものが好ましい。

ここで、開口幅を規定するための交差点の対象割合を70%とするのは、マイクロクラックの製造法によっては開口幅に広い分布を生じる場合があり、若しく狭いクラックを混在したり、複数のクラックが合流する点においては開口幅が其合流部

の数倍になる場合があるため、クラック構造の平均的特徴を表わすために、特異な部分を除外して交差点の70%を対象とするとよい。

交差点の数が5点未満の低密度では本発明の主目的である高速化効果に多くを期待出来ない。従って、交差点の数は少なくとも5点以上、更には10点以上、特に50点以上が好ましい。

次にクラックの開口幅が0.1μ未満の狭い場合は、溶融重合体から昇華する低分子塩化合物で目詰りを生じ易く、しかもその洗浄除去が困難になる。従って開口幅は少なくとも0.1μ以上、更には0.5μ以上であることが好ましい。しかし100μを超えると冷却表面の転写の影響が現われる傾向があり、二軸延伸後のフィルムの表面特性に悪影響を及ぼすことがあるので好ましくない。従ってクラックの開口幅は100μ以下が好ましく、更には40μ以下が好ましく、0.5μ~20μの範囲のものが最適である。

本発明のマイクロクラック構造の表面は、更に実長10mmの直線と交わる交差点におけるクラック

の開口幅の合計長さが5mm以下であることが好ましく、5mmを超えると重合体シートへの転写の関係で表面を研磨された裂地面に類似するようになり、二軸延伸フィルムの微細な凹凸欠陥となる。このような理由から、開口幅の合計長さは5mm以下、更には3mm以下であることが好ましい。しかし、逆に総合計長さが10μmに満たない場合には冷却装置として高速化効果に多くを望めなくなる。従って更に好ましくは100μm～2mmで本発明の種々の効果、優位性を最もよく発現することが出来る。

本発明における開口幅の狭いマイクロクラックは、例えば次のような方法で製作することが出来る。

まず第一の方法は、移動可能な表面例えば鉄製の回転ドラムの表面に最初広い溝幅のマイクロクラックを形成し、しかる後適当な条件でこの面にクロムあるいはニッケル等を再度メッキすると、表面の平坦部、条件によっては溝の内部にもメッキは成長するが、マイクロクラックのエッジによ

えば平坦部の起伏による「うねり」等は、通常の砥石研磨によって除去し、併せて溝幅の調整を行なうことが出来る。

一般にクロムメッキは内部応力が高いため、熱履歴を受けると時としてマイクロクラック状の割れを生ずる場合があるが、これらは多くの場合通気抵抗が20,000秒以上で、実際のキャストイング速度の向上に寄与していない。

マイクロクラックの開口幅の狭さ割合は、底(狭い開口幅を形成している部分)の直近の内周溝幅の10～95%が好ましい。

本発明の冷却装置は、冷却表面に上述のマイクロクラックが形成されている点を除いては従来からの冷却装置の構造をとることができる。例えば冷却ドラムはその表面構造を除いて公知の駆動手段(移動手段)を適用することができる。本発明の冷却装置は、静電吸引状の手段と組合せることが好ましく、押出しダイ(例えばTダイ、Iダイ等)から押出された未固化(溶融)重合体シート状押出物が本発明の冷却表面に完全に密着するた

り優先的にメッキが成長し溝の開口幅が狭くなる。理由は明らかでないが、エッジ部に局部的な電解の集中を生じるためと推定される。次いで、再メッキ層の残存する範囲で研磨すれば、元の溝幅より狭い開口幅のマイクロクラックを形成することが出来る。再メッキ及び研磨の条件によって開口幅を調整することが出来る。

他の方法は、移動可能な表面例えば鉄製の回転ドラムの表面に最初広い溝幅のマイクロクラックを形成し、これをバフ研磨する方法である。クロム、ニッケル等の硬質の金属であっても、細い溝のある表面にバフを掛けると、理由は明らかでないが、金属の表面部に旋動を生じ、溝のエッジに「ダレ」と呼ばれる底状の突出を生じる現象である。

マイクロクラックの表面をバフ研磨すると、同様に溝のエッジに底状の突出を生じて溝の開口幅が狭くなる現象が認められる。開口幅を均一に狭くするためには一方向に偏らない研磨が望ましい。次に要すればバフ研磨によって発生した欠点、例

めの電極であってピンニング手段と対向する電極となるものを備えていることが好ましい。なお、溶融重合体シートをピンニングする針状(又は線状)電極と対向電極は公知のものを用いることができる。

本発明の冷却装置には、通常の溶融重合体からシートを形成する製膜法が適用できるすべての熱可塑性重合体が適用できる。例えば、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリスチレンのようなポリビニル、ナイロン6のようなポリアミド、ポリカーボネート等を示すことができる。このうちポリエステルは特に好適に適用出来るものである。

溶融重合体例えば溶融ポリエチレンテレフタレートキャストイングして得たシートには、通常冷却表面の表面状態が転写される。例えばマイクロクラックの存在する冷却表面で冷却する場合にも、溝幅が大きくなりすぎると、該溝幅と転写した溝の高さに明瞭な相関関係があり、溝幅によ

て転写高さが顕著に変化する。しかし、本発明の冷却装置を用いてキャストイングし、延伸されたフィルムの平坦性は大幅に改善され、従来の鏡面化された冷却面で製膜したフィルムと差を認められない程に平坦化することも可能である。

本発明の冷却装置を用いて溶融重合体をシートにキャストイングする場合、冷却面とシートとの間に巻込まれる空気の排出能力は、従来の溝幅を有するマイクロクラックに比べると大幅に向上させることが出来、従って重合体から発散する低分子重合化合物による目詰り作用が更に改善される。

#### 実施例

以下実施例を掲げて本発明を更に説明する。

#### 実施例 1

本実施例に供した冷却装置は、冷却ドラムの冷却表面に先ず厚さ 100 $\mu$ のクロムメッキを電解エッチングして開口幅が平均 3 $\mu$ のマイクロクラック構造を形成し、この表面に更に10 $\mu$ のクロム層を再メッキし軽い研磨を行い、開口幅が平均 0.5

$\mu$ の開口幅の平均が 0.5 $\mu$ 、直線 10mm 当りのクラックとの交差点の数が 370点、通気抵抗が約 2,000秒の従来タイプのマイクロクラック表面構造を形成したものである。

この冷却装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして行ったところ、キャストイングの最高速度は 75m/分であった。次にキャストイング速度を 70m/分にして製膜を行ったところ 24時間後にこの速度を保持することが出来なくなった。その時の通気抵抗は 4,500秒で、本発明のものに比べて溝の目詰り作用が大幅に早くなり、その結果キャストイングの最高速度の低下も早い。

即ち、本発明の冷却装置は、溝の開口幅が狭い割に通気抵抗を小さく出来ているので、高いキャストイング速度を切ると共に、最高速度の低下傾向が小さく、しかもその急冷シートを縦方向に

3.7倍、横方向に 4.0倍に二倍延伸したフィルムは溝の転写によるオレンジの表皮様欠点は全く認めない。

#### 4. 図面の簡単な説明

$\mu$ 、直線 10mm 当りのクラックとの交差点の数が 230点、通気抵抗が 420秒のマイクロクラック表面構造を形成したものである。

この冷却装置を用いて、公知のダイより厚さ 210 $\mu$ のポリエチレンテレフタレータの溶融シートを押出し、シートの全幅に亘って静電荷を付与して冷却ドラムに静電的に密着させた。空気の巻き込みに伴う気泡の形成を生じることなく安定して急冷シートを製造できる最高速度は 82m/分であった。

次にキャストイング速度 70m/分で 72時間製膜し、しかる後キャストイングの最高速度を測定したところ 80m/分であった。なおこの時の通気抵抗は 480秒であった。重合体の低分子重合化合物による目詰り作用が少なく、その結果 72時間の製膜の前後における最高キャストイング速度の低下も少ない。

#### 比較例 1

比較例 1 に供した冷却装置は、冷却ドラムの冷

第 1 図は本発明の冷却装置の冷却表面に形成されるマイクロクラックの溝の拡大断面の模式図である。なお図中の数字は次の通り。

- |            |           |
|------------|-----------|
| 11…冷却装置の表面 | 12…溝      |
| 12A…溝の表面部  | 12B…溝の内層部 |

第 2 図は従来の冷却装置の冷却表面に形成されるマイクロクラックの溝の拡大断面の模式図である。なお図中の数字は次の通り。

- |           |           |
|-----------|-----------|
| 22…溝      | 22A…溝の表面部 |
| 22B…溝の内層部 |           |

第 3 図は通気抵抗を測定する装置の模式図である。なお図中の数字は次の通り。

- |          |          |
|----------|----------|
| 31…真空容器  | 32…真空計   |
| 33…真空コック | 34…真空ポンプ |
| 35…真空ホース | 36…吸盤    |

第 4 図は通気抵抗を測定する装置の吸盤部分の拡大断面の模式図である。なお図中の数字は次の通り。

- |             |            |
|-------------|------------|
| 41…真空ホース    | 42…吸盤      |
| 43…ポーラスなシート | 44…冷却装置の表面 |

手続補正書

昭和61年 4月3 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭 61 - 37310 号

2. 発明の名称

溶融重合体シートの冷却装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地  
(300) 帝人株式会社  
代表者 岡本 佐四郎

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号  
(飯野ビル)

帝人株式会社 社内  
(7726) 弁理士 前田 純博  
連絡先 (506) 4481

5. 補正の対象

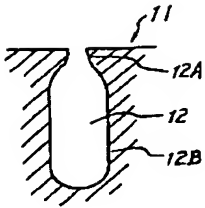
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

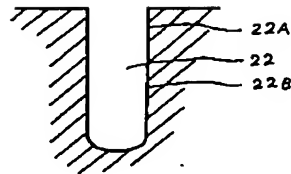
4. 3

4. 3

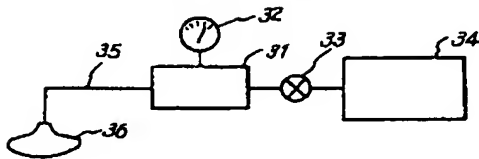
第 1 図



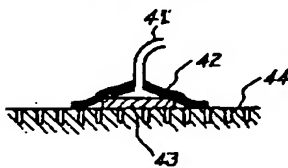
第 2 図



第 3 図



第 4 図



- (1) 明細書第2頁第14行に「重合体溶融物」とあるを「重合体押出物」に訂正する。
- (2) 同第3頁第2行に「間隔」とあるを「間隙」に訂正する。
- (3) 同第7頁第4行に「内装部」とあるを「内層部」に訂正する。
- (4) 同第8頁第13行に「42」とあるを「33」に訂正する。
- (5) 同第11頁第16行に「最初に」とあるを「先ずクロムあるいはニッケル等をメッキし、これをエッチングして該メッキの層に」に訂正する。
- (6) 同第12頁第9行に「最初」とあるを「先ずクロムあるいはニッケル等をメッキし、これをエッチングして該メッキの層に」に訂正する。

以 上